

Kurzlebigen Molekülen auf der Spur

Bürger, Hans

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1992 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.71-75



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

HANS BÜRGER, Wuppertal

Kurzlebigen Molekülen auf der Spur

Braunschweig, 13. November 1992*

Kurzlebige Moleküle sind Durchgangsstationen chemischer Umwandlungen auf dem Weg zu stabilen Endprodukten. Sie treten bei chemischen Synthesen in Laboratorium und Technik auf, bilden sich bei Zerfallsprozessen und in Abbaureaktionen und spielen eine Rolle als Vorstufen der belebten Materie. Wenn auch die Suche nach ihnen erschwert ist, weil sie nicht recht zu fassen sind, so hat dennoch das große Interesse an ihrer Zusammensetzung, ihrer Struktur und ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften viele Wissenschaftler zu Anstrengungen veranlaßt, mehr über sie zu erfahren.

Freie Moleküle, wie sie in der Gasphase vorliegen, sind entweder langlebig – oder sie zerfallen: sei es ohne äußere Einwirkung, sei es im Stoß mit anderen Molekülen oder gegen feste Wände. Je schneller sie fliegen, d.h. je höher ihre Temperatur ist, desto zerstörerischer wird der Zusammenprall sein. Je dichter die Materie ist, desto kürzer wird ihre freie Flugbahn, desto häufiger kommt es zu Kollisionen. Hoher Druck und hohe Temperaturen verringern also ihre Lebensdauer.

Die hier behandelten Moleküle sollen bei Raumtemperatur und darunter und bei Drücken bis zu wenigen Millibar – also bei Bedingungen, wie sie im Inneren einer (abgeschalteten) Glühlampe herrschen – Lebensdauern im Bereich von wenigen Sekunden bis zu einigen Minuten haben. Für die Vorgänge im Inneren eines Moleküls ist das eine Ewigkeit, während der Forscher sich sputen muß, will er etwas über die Moleküle erfahren.

Da die Moleküle wegen ihrer Kleinheit – mit Abmessungen von nur einigen 10^{-7} mm – nicht direkt beobachtet werden können, benötigt man eine spezielle Molekülsonde, die Differenzen ihrer Energiezustände mit hoher Genauigkeit erkennt. Solche Energiedifferenzen müssen molekülspezifisch sein und mit höchster Genauigkeit bestimmt werden können.

Ein freies n-atomiges Molekül verteilt seine $3n$ Freiheitsgrade der Bewegung als Energiepakete: drei auf die Translation (freier Flug in x-, y- und z-Richtung), drei auf die Rotation (um die x-, y- und z-Achse) und $3n-6$ auf innere Schwingungen ($3n-5$ bei linearen Molekülen, dann aber nur zwei für die Rotation). Während Rotationsenergie (eigentlich der Drehimpuls) und Schwingungsenergie gequantelt sind, unterliegt die Translationsenergie keiner Quantelung:

$$\text{Drehimpuls } I\omega = \frac{h}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}.$$

* Vortrag vor der Plenarversammlung der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft (Zusammenfassung)

Daraus folgt für die Rotationsenergie E_{rot} z.B. eines linearen Moleküls:

$$E = BJ(J+1), \quad B = \text{Rotationskonstante, molekülspezifisch,}$$

$$J = \text{Rotationsquantenzahl,}$$

$$h = \text{Planck-Konstante.}$$

Die Schwingungsenergie E_{vib} ist gegeben durch:

$$E_{\text{vib}} = h\omega\left(v + \frac{1}{2}\right),$$

$$\omega = \text{Schwingungsfrequenz}$$

$$v = \text{Schwingungsquantenzahl}$$

Diese Energien müssen im Realfall durch Terme höherer Ordnung ergänzt werden. Für ein zweiatomiges Molekül A-B stellen sich die Energieniveaus wie in Abb. 1 gezeigt dar. Für mehratomige Moleküle geht diese einfache Energieleiter in eine nicht mehr anschaulich darstellbare Abhängigkeit der Energie und der Geometrie von einzelnen Quantenzahlen über.

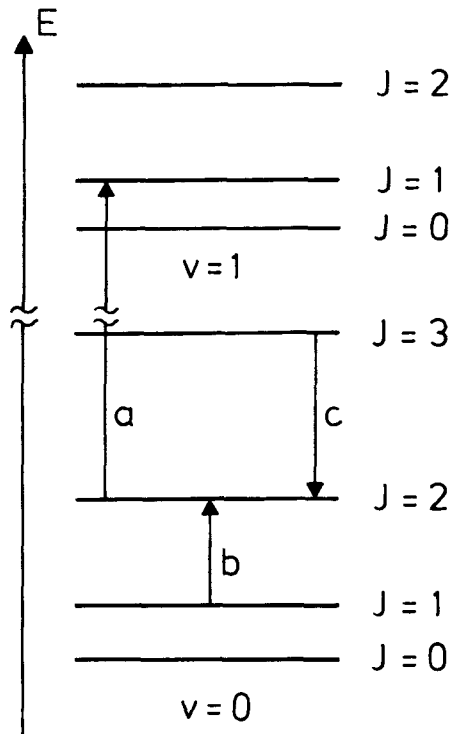


Abb. 1:
Energieniveaus eines linearen Moleküls

$v = 0$: Schwingungsgrundzustand

$v = 1$: erster Schwingungsangeregungszustand

J sind Rotationsquantenzahlen

a: Schwingungsrotationsübergang
P(2) in Absorption, s. Abb. 2

b: Rotationsübergang $J 2 \leftarrow 1$ in Absorption

c: Rotationsübergang $J 2 \leftarrow 3$ in Emission

Bei Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung (Wärme, Licht) besetzt ein Molekül höhere Niveaus in Einerschritten, $\Delta J = 1$ $\Delta v = 1$. Das sind bei Raumtemperatur vornehmlich angeregte Rotationszustände, während es im Schwingungsgrundzustand $v = 0$ verbleibt.

Typische Energien zur Anregung der Rotation liegen im Bereich von $0.1 - 100 \text{ cm}^{-1}$, das entspricht einer Frequenz von $3 - 3000 \text{ Gigahertz}$, oder einer Wellenlänge von $100 - 0.1 \text{ mm}$, während typische Energien zur Anregung einer Schwingung mit $h\nu = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (Wellenlänge $2.5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$) um ein Vielfaches größer sind. Halten wir fest, daß unser Auge nur Licht von $12000 - 25000 \text{ cm}^{-1}$, $0.4 - 0.8 \text{ }\mu\text{m}$, also Strahlung höherer Energie, wahrnimmt. Molekülschwingungen regen wir also mit Wärme an, im Infraroten.

Es sind Geräte entwickelt worden, welche die Energie im Infraroten mit höchster Wellenzahlgenauigkeit zu messen gestatten. Früher geschah das mit Prismen- und Gitterspektrometern, mit denen ein Spektrum abgetastet wurde. Routinemäßig betrug das Auflösungsvermögen $\Delta\omega/\omega$ z.B. $1:1000$, d.h. $\Delta\omega = 1 \text{ cm}^{-1}$ bei 1000 cm^{-1} , also mitten im Infraroten. Wenngleich spezielle Methoden (Diodenlaser, Seitenbandtechniken) bei eingegengtem Meßbereich heute ein Auflösungsvermögen von $1:1 \times 10^6$ zu erreichen und unterschreiten gestatten, so setzt doch das Interferometer, für dessen Entdeckung A. A. Michelson 1907 den Physiknobelpreis erhielt, heute die Maßstäbe.

Schon kommerzielle Geräte erreichen ein Auflösungsvermögen $\Delta\omega/\omega$ von $1:10^5$ bis $1:10^6$; Breiten von Absorptionslinien von $2 - 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ z.B. im Infraroten bei 2000 cm^{-1} sind heute routinemäßig erreichbar. Hochempfindliche, auf -196° oder noch tiefer gekühlte Strahlungsdetektoren entdecken jedes Photon und lassen bei der genannten Auflösung ein Signal: Rausch-Verhältnis von $100 - 1000$ leicht erreichen. Die Genauigkeit, mit der ein Absorptionspeak (Abb. 2) für einen Übergang (a) gemessen werden kann, beträgt dann $1:10^7 - 1:10^9$. Die gleiche – oder eine noch höhere – Genauigkeit erreichen Mikrowellen- und Millimeterwellenspektren, d.h. Übergänge im gleichen Schwingungszustand, z.B. innerhalb $v = 0$, Abb. 1, b. Da solche Übergangsenergien auch z.B. von Molekülwolken im interstellaren Raum ausgesandt (Abb. 1, c) werden, kann man mit höchster Sicherheit den empfangenen Energiebetrag einer Labormessung gegenüberstellen. So wissen wir mit Sicherheit, daß Molekülwolken im Sternbild Orion (OriMC 1) oder Stier (TMC 1) Cyano-polyine, Moleküle des Typs $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-CN}$, und auch die kurzlebigen, instabilen Isocyano-polyine, $\text{H}(\text{C}\equiv\text{C})_n\text{-NC}$, enthalten. Diese Moleküle sind zu den präbiotischen zu zählen und nur die Spitze des Eisberges an erdfernen organischen Verbindungen in – und wohl auch außerhalb – unserer Milchstraße. Ihre Entdeckung befriedigt nicht nur die Neugier der Wissenschaftler, sondern auch das Informationsbedürfnis all derer, denen die Frage auf den Nägeln brennt, woher das Leben kommt und ob außerirdisches Leben möglich wäre.

Im Laboratorium erlaubt das Interferometer, dessen Betrieb heutzutage durch schnelle Rechner zur Fourier-Transformation der Rohdaten wesentlich erleichtert wird, die hochgenaue Vermessung optischer Spektren zwischen Fernem Infrarot (wenige cm^{-1}) und Ultraviolett (40000 cm^{-1}). Bleibt die Lebensdauer der untersuchten

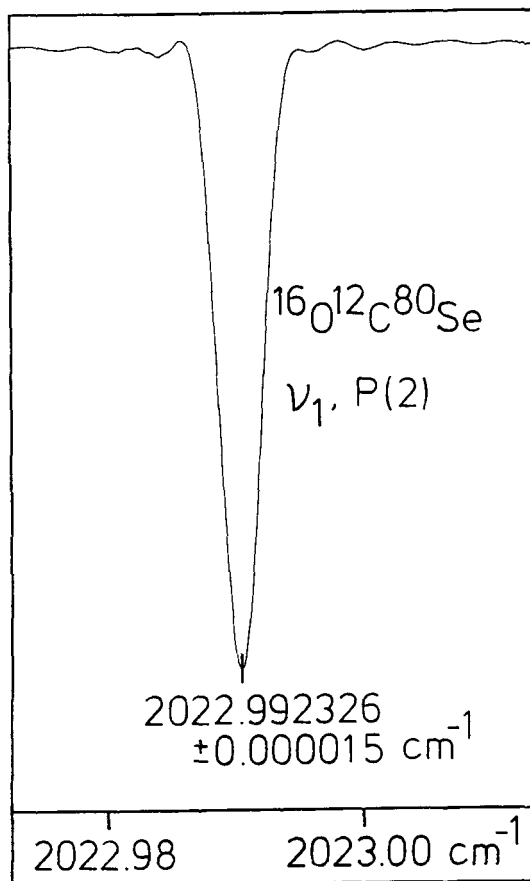


Abb. 2:

$P(2)$ -Absorptionslinie im ν_1 -Schwingungsrotationsspektrum von $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{80}\text{Se}$

Moleküle selbst bei tiefer Temperatur und bei niedrigen Drücken unterhalb der Minutenschwelle, so erzeugt man im Fließsystem kontinuierlich neue Moleküle.

Ein Spektrum enthält tausende höchstgenaue Energiedaten mit zugehörigen Intensitäten. Diese kann man über Modellberechnungen einem bestimmten Molekül zuordnen. Die hohe Sicherheit der Schlußfolgerungen resultiert nicht zuletzt aus der Tatsache, daß sich sehr viele Meßdaten durch einige wenige Molekülparameter exakt reproduzieren lassen. Solche Molekülparameter beschreiben nicht nur die statische Struktur des Moleküls, sondern auch seine Dynamik. Sie lassen sich mit theoretischen Berechnungen vergleichen und erlauben Voraussagen über das reaktive Verhalten der Moleküle.

Hochaufgelöste Infrarotspektren ermöglichen also den Nachweis neuer Moleküle von kurzer Lebensdauer und beschreiben deren Eigenschaften mit hoher Genauig-

keit. Mit ihrer Hilfe ist es im Arbeitskreis des Autors gelungen, bislang unbekannte, lange gesuchte, aber auch recht kurzlebige Moleküle wie $\text{FC}\equiv\text{CF}$, H_3PF_2 , H_2PCl , H_3SnCl oder $\text{F}_2\text{C}=\text{NH}$ zu charakterisieren, zu beschreiben und in ihrem Zerfallsschicksal zu verfolgen; ihre Synthesen konnten optimiert und ihre Molekülstrukturen durch genaue Atomabstände und Bindungswinkel beschrieben werden.

Prof. Dr. Hans Bürger
Kruppstraße 230 · 42113 Wuppertal-Elberfeld